第 38 卷第 5 期　　工 程 热 物 理 学 报　　Vol.38, No.5
2017 年 5 月　　JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS　　May, 2017

生物质和污泥轻度热解的两步反应动力模型

黄友旺[1,2]　陈梅倩[1,2]　付毕安[1,2]

(1. 北京交通大学机械与电子控制工程学院，北京　100044；
2. 微细尺度流动与相变传热北京市重点实验室，北京　100044)

摘　要　本文对比研究了典型木质纤维生物质和非木质纤维素类生物质的轻度热解特性，并基于多步反应动力学原理，建立了生物质轻度热解的两步反应动力学模型。结果表明：在同样的停留时间下，木质纤维类生物质的失重明显大于非木质纤维类生物质的；两步反应模型能够很好地预测两类生物质的轻度热解过程，并能预测得到平衡失重百分比。

关键词　木质纤维类生物质；污泥；轻度热解；多步反应模型；
中图分类号：X705　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253–231X(2017)05–0920–05

The Two-step Reaction Kinetic Model of Torrefaction of Biomass and Sewage Sludge

HUANG You-Wang[1,2]　CHEN Mei-Qian[1,2]　FU Bi-An[1,2]

(1. *Institute of Thermal Engineering, School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;*
2. *Beijing Key Laboratory of Flow and Heat Transfer of Phase Changing in Micro and Small Scale, Beijing* 100044, *China*)

Abstract　Torrefaction characteristics of typical lignocellulose and non-lignocellulose biomasses were investigated comparatively in this study. The two-step reaction model of biomass torrefaction was established based upon the multi-step reaction kinetics. The results indicated that the mass loss of lignocellulose biomass was larger than that of non-lignocellulose biomass at the same conditions; The developed two step reaction model had a good ability on predicting the torrefaction processes of two types of biomasses and could obtain the balanced mass percents of biomasses at all conditions.

Key words　lignocellulose biomass; sewage sludge; torrefaction; multi-step reaction model

0 引　言

化石能源一直占据着能源市场的很大份额。近些年来，能源需求的增加和化石燃料储量的减少以及环境的恶化，环境友好型的可再生能源和替代燃料得到了越来越多的关注 [1]。生物质能是植物通过光合作用储存在生物体内的化学能，其具有可再生、分布广泛和无碳排放的优点，已被认为是一种很重要的可再生能源。生物质可以通过热化学过程 (燃烧、热解和汽化等) 直接释放能量或被转化为生物燃料 (生物焦炭、生物油和生物气)。但是，生物质原料具有较高含水率、低堆积密度、低能量密度、较差的可磨性以及亲水性等缺点，会增加仓储、运输、粉碎等过程的成本，也会对热化学处理过程产生不利影响，因此对生物质原料进行预处理具有重要意义 [2]。

轻度热解，也称作烘焙技术，作为一种有前景的生物质预处理技术，能够较大程度地改进生物质的品质。生物质轻度热解过程是在惰性或低氧气氛和一定温度 (200 ～ 300°C) 下进行的，生物质中的水分、易挥发性可溶物逸出，且热稳定性较差的物质 (半纤维素、纤维素和木质素) 中一些含氧官能团被分解，使得处理后生物质具有较好的燃料特性 [3]。相关学者，也将轻度热解技术应用到非木质纤维类生物质的预处理，经过处理后的污泥也表现出更优的燃料特性 [2]。

目前，相关研究主要集中在反应条件 (反应温度和停留时间) 和物料含水率等对生物质轻度热解特性的影响。Grigiante 等 [4] 将质量产率 (处理后固体质量与原样品质量之比) 作为衡量轻度热解生物质产品性能指标，同种生物质经过不同的温度和停留时间达到相同的质量产率时，产物的性质非常相似，

收稿日期：2017-01-11; **修订日期**：2017-04-20
基金项目：国家自然科学基金资助 (No.51376017)
作者简介：黄友旺 (1989–)，男，博士，主要从事生物质资源化利用。　**通信作者**：陈梅倩，教授，mqchen@bjtu.edu.cn

因此将质量产率作为轻度热解预测模型中的一个重要评价指标。Rousset 等 [5] 研究了温度对竹子轻度热解的质量产率和能量产率 (产品总能量与原样品中总能量之比) 以及样品化学组成的影响，随着温度从 220°C 升到 280°C，样品能量密度的升高量从 5%到 31%，并指出在轻度热解过程中主要是半纤维和纤维素发生热解反应。Medic 等 [6] 研究了初始含水率、停留时间以及温度对玉米秸秆轻度热解后能量密度的影响，温度对物料能量密度的影响大于含水率和停留时间，物料初始含水率大 20%时，对能量密度、质量产率和能量产率均有显著性影响，且温度越低影响越明显。但是，相关文献对木质纤维素类生物质与非木质纤维素类生物质轻度热解特性的对比研究较少。

对轻度热解动力学特性进行分析是探究其内在机制的一个重要方面。Brachi 等 [7] 分别应用 (Ozawa Flynn Wall) 法和 nonlinear Vyazovkin incremental approach 法对非定温橄榄果渣轻度热解特性进行动力学分析。Shang 等 [8] 分别基于热重分析仪和自行搭建的半工业规模反应器中进行木片的轻度热解特性实验，用两步反应模型来预测轻度热解的质量产率和热值。Klinger 等 [9] 在自行搭建实验台上进行杨木轻度特性试验并进行动力学分析，建立了半经验的动力学模型，该模型包括三个连续反应，即半纤维素分解产生气体、水、有机酸和固体产物过程和固体产物进一步降解过程以及生成最终产物过程。不难发现，非木质纤维类生物质 (城市生活污泥) 的多步反应动力学模型还没有相关报道。

本文的研究目标是探究轻度热解温度和停留时间对两类生物质轻度热解特性的影响，揭示两类生物质在研究工况下的轻度热解特征的差异，建立两类生物质轻度热解的多步反应动力学模型及探究其预测能力。

1 研究方法

1.1 实验样品与实验装置

本试验样品为桉树皮、棉花秸秆和城市生活污泥。样品在干燥箱中 (105°C) 干燥 24 h。用电磁式粉碎机粉碎样品，且用标准分筛 (80 目)。

本试验在热重分析仪 (TA Instrument, TGA Q500, America) 上进行，为了保持反应室内为惰性气氛，通入 100 mL/min 氮气，然后由室温升到 105°C，保持 10 min，目的是去除样品中水分；以 50°C 升温速率升到目标温度并保持 60 min。为了更好地表征不同反应温度下生物质轻度热解特性，设定三个目标温度 (225°C, 250°C, 275°C)，可分别程度轻度、中度、重度反应温度。

通过氧弹量热仪 (Parr 1281, PARR Instrument, America) 测定样品的热值；元素分析通过元素分析仪 (Vario EL III, ELEMENTAR) 测得，其中氧元素含量通过差量法得到；基于国标 (GB/T 212-2008)，测定样品工业分析，相关的结果汇总在表 1 中。

1.2 多步反应动力学

多步反应动力学是指在样品反应过程中存在两个或两个以上串联的中间反应，即样品先转化为中间态产物，再由中间态产物转为最终产物，每步反应均有两个竞争的子反应组成，对于生物质轻度热解过程，原料 X 经过多步反应过程，生成气体产物 V 和固体产物 Xn。假设每一部分反应的反应速率均满足 Arrhenius 方程 [9]：

$$k_{\rm i} = A_{\rm i} \exp\left(\frac{E_{\rm ai}}{RT_{\rm i}}\right) \tag{1}$$

式中，$k_{\rm i}$ 为反应速率常数，$\rm s^{-1}$；$A_{\rm i}$ 为指前因子，$\rm s^{-1}$；$E_{\rm ai}$ 为活化能，kJ/mol；R 是通用气体常数，$\rm kJ\, mol^{-1}\, K^{-1}$；$\rm T_i$ 为反应温度，K。

本文中，用两步反应动力模型来描述生物质轻度热解过程，用瞬时固体质量方程来描述样品的失重过程。假定样品在反应过程中为定温，且每步反应均为一级反应。

在假设和初始条件下，反应速率微分组存在解析解，其解的形式为：

$$[X] = [X]_0 \exp\left(-K_1 t\right) \tag{2}$$

表 1 样品的工业分析、元素分析和热值

Table 1 Proximate and ultimate analyses and heating value of the samples

Sample	Proximate analysis/%(mass)				Elemental analysis/%(mass)					HHV/MJ·kg^{-1}
	$V_{\rm ar}^{\rm a}$	$FC_{\rm ar}$	$M_{\rm ar}^{\rm c}$	$A_{\rm ar}^{\rm d}$	$C_{\rm daf}^{\rm b}$	$H_{\rm daf}$	$O_{\rm daf}$	$N_{\rm daf}$	$S_{\rm daf}$	
SS	36.93	3.50	6.43	53.14	56.20	8.99	24.23	9.19	1.38	8.87
CS	71.52	19.92	5.98	2.58	42.78	6.013	41.25	0.974	0.428	17.53
EB	78.54	13.91	5.87	1.68	42.47	3.20	52.82	1.18	0.26	17.15

$$[X_1]=\frac{k_1\,[X]_0}{K_1-K_1}\left[\exp\left(-K_2t\right)-\exp\left(-K_2t\right)\right]+[X_1]\exp\left(-K_2t\right) \tag{3}$$

$$[X_2]=[X_2]_0+\frac{k_2\left(k_1\,[X]_0-k_1\,[X_1]_0\right)}{K_1K_2}+\frac{k_1k_2\,[X]_0\exp\left(-K_1t\right)}{K_1\left(K_1-K_1\right)}-\frac{k_1k_2\,[X]_0\exp\left(-K_2t\right)}{K_2\left(K_1-K_1\right)}-\frac{k_2\,[X_1]_0\exp\left(-K_2t\right)}{K_2} \tag{4}$$

其中，$K_1=k_1+k_{\mathrm{V1}}$，$K_2=k_2+k_{\mathrm{V2}}$。

假定反应中有机物均参与反应，在反应过程中固体的瞬时质量可表示为：

$$[M_{\mathrm{S}}]=[X]+[X_1]+[X_2] \tag{5}$$

依据生物质轻度热解过程，初始条件可近似为：

$$t_0=0,[X]=1;[X_1]=0;[X_2]=0$$

因此，瞬时相对质量的表达式如下：

$$\frac{[M_{\mathrm{S}}]}{[M_0]}=\left(1+\left[\frac{k_1K_1-k_1k_2}{K_1\left(K_2-K_1\right)}\right]\right)\exp(-K_1t)+\left[\frac{-k_1K_2+k_1k_2}{K_2\left(K_2-K_1\right)}\right]\exp(-K_2t)+\frac{k_1k_2}{K_1K_1} \tag{6}$$

其中，$M=\frac{[M_{\mathrm{S}}]}{[M_0]}=\frac{m_{\mathrm{i}}-m_{\mathrm{ash}}}{m_0-m_{\mathrm{ash}}}$，$m_{\mathrm{i}}$ 为瞬时质量，m_0 为发生反应时初始质量，m_{ash} 为灰分的质量。

为了便于应用，式 (6) 可进一步表达为

$$M=(1+C_1)\exp(-C_2t)+C_3\exp(-C_4t)+C_5 \tag{7}$$

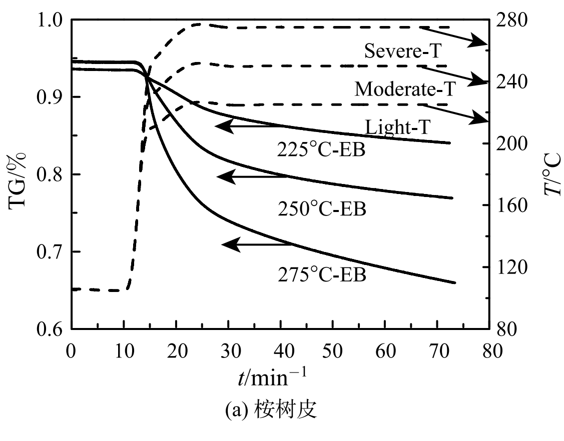
式中，C_1，C_2，C_3，$C_{,4}$，C_5 均为待定参数。

2 结果与讨论

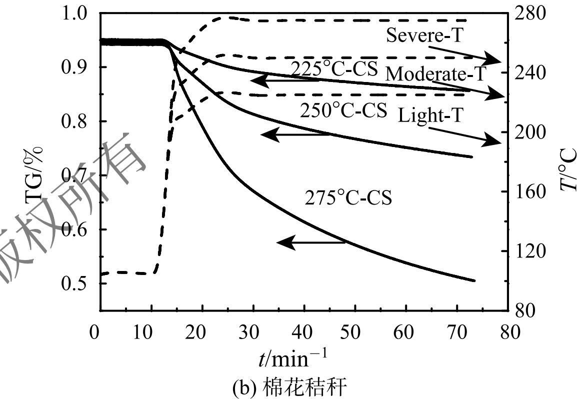
2.1 轻度热解特征

图 1 为棉花秸秆、按树皮和污泥的轻度热解质量和温度演变情况。

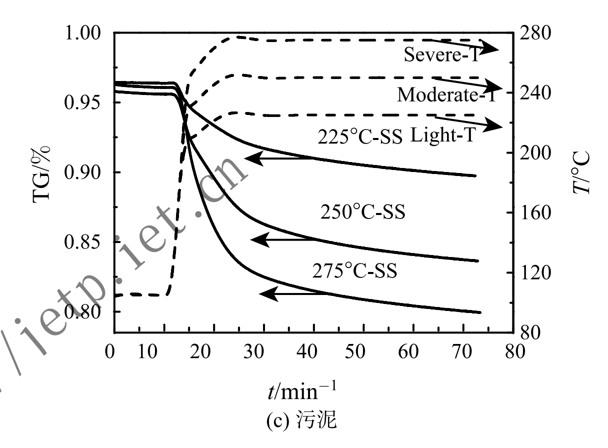
从图 1 中可以看出，棉花秸秆、桉树皮和污泥挥发分析出温度均在 200°C 左右，在此取温度为 200°C 时，样品的质量为轻度热解过程的初始质量；对于三种生物质，在相同的反应时间下，其质量失重百分比均随着反应温度的升高 (225°C，250°C，275°C) 而增加，即三种生物质在停留时间为 60 min 时的失重情况：桉树皮 8.77%，16.89%，27.98%；棉花秸秆 8.47%，20.05%，43.14%；污泥 5.46%，10.75%，15.01%。不难发现，两种木质纤维素生物质的在低反应温度下的失重情况比较接近，这主要是由于在 225°C 木质纤维素生物质中主要是内部结合水、易挥发性物质以及半纤维素发生热分解反应，且在半纤维素的分解程度比较低。而在中度反应温度和重度反应温度下，两种木质纤维素类生物质的失重差异较大，这要是由于两种生物质的半纤维、纤维素和木质素的含量、组成形式的差异造成的，明显地，棉花秸秆的失重明显大于按树皮的，可能是由于棉花秸秆中半纤维素等热稳定性较差的有机物含量较



(a) 桉树皮



(b) 棉花秸秆



(c) 污泥

图 1 桉树皮、棉花秸秆和污泥的质量和温度变化

Fig. 1 Variations of mass and temperature of eucalyptus bark, cotton straw and sewage sludge

表 2　两步反应动力学模型的参数值

Table 2　Values of parameters of the two-step reaction model

样品	温度/°C	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	R^2
桉树皮	225	−0.571	8.68E-4	−0.325	8.68E-4	0.895	0.996
	250	−0.480	1.28E-3	−0.337	1.28E-3	0.811	0.992
	275	−0.804	3.38E-3	0.255	2.05E-4	0.551	0.999
棉花秸秆	225	−0.452	7.64E-4	−0.452	7.64E-4	0.898	0.994
	250	−0.699	8.10E-4	−0.075	8.10E-4	0.760	0.994
	275	−0.753	2.11E-3	0.459	2.39E-4	0.297	0.999
污泥	225	−0.907	9.36E-4	6.86E-03	1.381	0.901	0.994
	250	−0.556	0.002	−0.264	0.002	0.806	0.994
	275	−0.789	3.33E-3	0.099	2.91E-4	0.690	0.999

高，而桉树皮中纤维素和木质素等热稳定较好的有机物含量较高。与木质纤维类生物质相比，污泥作为一种典型的非木质纤维类生物质，其失重明显低于木质纤维素生物质，这主要是由于其有机物组成有明显差异。一般地污泥由脂肪类、蛋白质类和糖类有机物以及腐殖质组成，而且其总的有机物含量明显低于木质纤维类生物质。此外，两种物质纤维类生物质，在较高的反应温度下，样品的失重在 60 min 时仍有一定的反应速率，而污泥在同样的停留时间时，其失重曲线趋于水平，这说明木质纤维素类生物质和非木质纤维生物质在较高的反应温度下，其发生降解的有机物的热稳定性、反应速率以及反应机理有明显的差异。

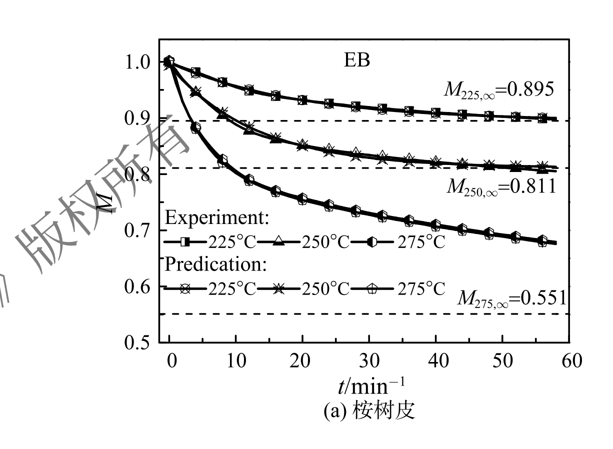
2.2　多步反应动力学模型

2.2.1　模型参数确定

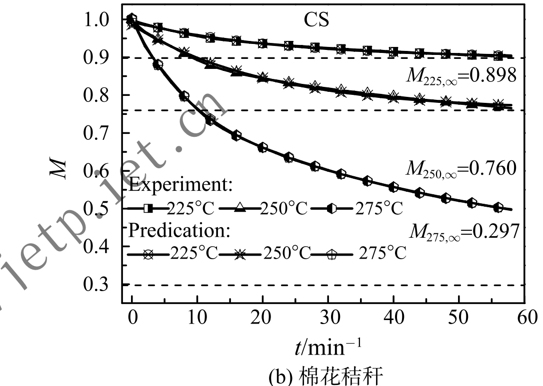
通过遗传优化算法确定按树皮、棉花秸秆和污泥的轻度热解过程的多步反应动力学模型参数值，所有值汇总于表 2。从表 2 可以看出，两步反应动力学模型与实验数据拟合的 R^2 均大于为 0.992，说明该模型能够很好地拟合各样品的轻度热解过程的实验数据。

2.2.2　模型的预测能力

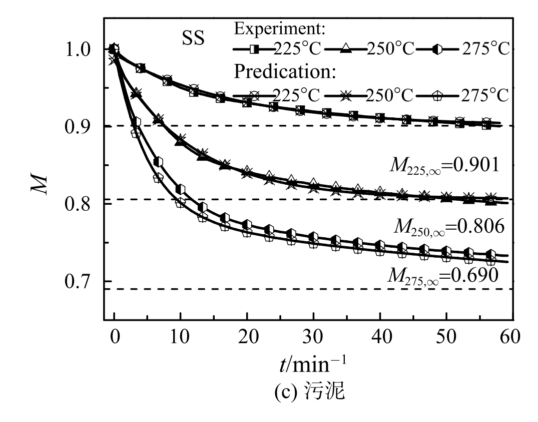
图 2 为多步反应动力学模型对按树皮、棉花秸秆和污泥的轻度热解过程的预测能力以及各温度下的平衡质量。由图 2 可以看出，对于三种生物质，通过遗传算法确定多步反应动力学模型，能够高精度地预测按树皮、棉花秸秆和污泥的轻度热解过程，这也说明该模型能够作为反应设计和运行的可选择工具。以此同时，基于效率和成本的考虑，在生物质实际轻度热解处理中反应时间不会特别长，也就意味着，一般情况下，样品并没有到该反应温度下的平衡态，但平衡质量也是一个重要的指标，其能反映特定温度下的最大失重情况。从式 (7) 中不难看出，从数学角度，当反应时间 t 趋于无穷大时，M 趋近



(a) 桉树皮



(b) 棉花秸秆



(c) 污泥

图 2　两步反应动力学模型预测情况

Fig. 2　Predication results of the two-step reaction model ((a) eucalyptus bark (b) cotton straw (c) sewage sludge)

于 C_5，即 $M = C_5$ 是此模型函数的渐近线；在物理角度，C_5 表征反应在特定温度下的平衡失重率。由多步反应模型预测得到各温度的最大失重均表现图 2 中。在高反应温度下，三种生物质在 60 min 的反应时间时，均没有达到平衡，需要更长的反应时间。

3 结 论

本研究对比探究了两种典型的木质纤维素生物质 (桉树皮和棉花秸秆) 和一种典型的非木质纤维类生物质 (污泥) 的轻度热解特性，结果表明在 60 min 的停留时间后，当反应温度从 225°C 升高到 275°C 时，桉树皮、棉花秸秆和污泥的失重率分别从 8.77%增大到 27.98%，从 8.47%增加到 43.14%，从 5.46%增加到 15.01%。

基于多步反应动力学原理，建立了生物质轻度热解的两步反应动力学模型，该模型与实验值的拟合 R^2 均大于 0.992；该模型能很好地预测生物质轻度热解过程，并能得到各反应温度下的理论平衡失重率。该模型为生物质热化学转化过程的实验室规模或工业规模反应器和过程的优化提供有效工具。

参 考 文 献

[1] Chen W H, Wu Z Y, Chang J S. Isothermal and Non-isothermal Torrefaction Characteristics and Kinetics of Microalga Scenedesmus Obliquus CNW-N [J]. Bioresource Technology, 2014, 155: 245–251

[2] Huang Y W, Chen M Q, Luo H F. Nonisothermal Torrefaction Kinetics of Sewage Sludge Using the Simplified Distributed Activation Energy Model [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 298: 154–161

[3] McNamee P, Adams P W R, McManus M C, et al. An Assessment of the Torrefaction of North American Pine and Life Cycle Greenhouse Gas Emissions [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 113: 177–188

[4] Grigiante M, Antolini D. Mass Yield as Guide Parameter of the Torrefaction Process. An Experimental Study of the Solid Fuel Properties Referred to Two Types of Biomass [J]. Fuel, 2015, 153: 499–509

[5] Rousset P, Aguiar C, Labbé N, et al. Enhancing the Combustible Properties of Bamboo by Torrefaction [J]. Bioresource Technology , 2011, 102: 8225–8231

[6] Medic D, Darr M, Shah A, et al. Effects of Torrefaction Process Parameters on Biomass Feedstock Upgrading [J]. Fuel, 2012, 91: 147–154

[7] Brachi P, Miccio F, Miccio M, et al. Isoconversional Kinetic Analysis of Olive Pomace Decomposition Under Torrefaction Operating Conditions [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 130: 147–154

[8] Shang L, Ahrenfeldt J, Holm J K, et al. Kinetic Model for Torrefaction of Wood Chips in a Pilot-scale Continuous Reactor [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 108: 109–116

[9] Klinger J, Klemetsrud B, Bar-Ziv E, et al. Temperature Dependence of Aspen Torrefaction Kinetics [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 110: 424–429